

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 08273649 A

(43) Date of publication of application: 18 . 10 . 96

(51) Int. Cl

**H01M 2/12**  
**// C08L 23/16**

(21) Application number: 07078711

(71) Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22) Date of filing: 04 . 04 . 95

(72) Inventor: ONAGAWA JIRO  
SUZUKI NORIO  
AKIMOTO RYUJI  
NAMIHANA MITSURU  
HIROSHIMA TOSHIHISA  
TAKEUCHI YASUHIRO

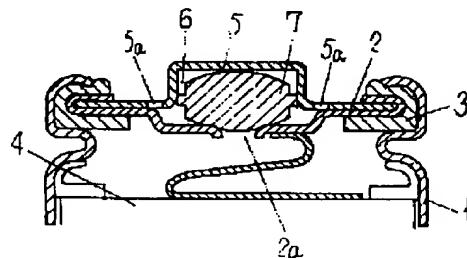
(54) SEALED BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the highly safe battery whose valve actuating pressure can be stably maintained over a long period of time by specifying an elastic valve body of a safety valve device in the battery having a battery vessel to house a power generating element and the safety valve device having the prescribed constitution.

CONSTITUTION: In the battery, a battery vessel 1 to house a power generating element and a safety valve device to seal an opening part of the battery vessel 1 are provided, and the safety valve device is composed of a disk-shaped sealing plate 2 having a gas ventilating hole 2a in a central part, an elastic valve body 7 which is arranged on the sealing plate 2 and blocks up the gas ventilating hole 2a and a cap-shaped positive electrode terminal 5 where the valve body 7 is positioned in a valve chamber 7. The elastic valve body 7 of the safety valve device in this battery is formed by cross-linking ethylene propylene rubber by mixing thermoplastic elastomer and ethylene propylene rubber together.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(51) Int.Cl. <sup>6</sup> H 01 M 2/12 // C 08 L 23/16	識別記号 102 LCY	序内整理番号 F I H 01 M 2/12 C 08 L 23/16	技術表示箇所 102 LCY
---	--------------------	--	----------------------

## 審査請求 未請求 請求項の数4 ○L (全5頁)

(21)出願番号 特願平7-78711  
(22)出願日 平成7年(1995)4月4日

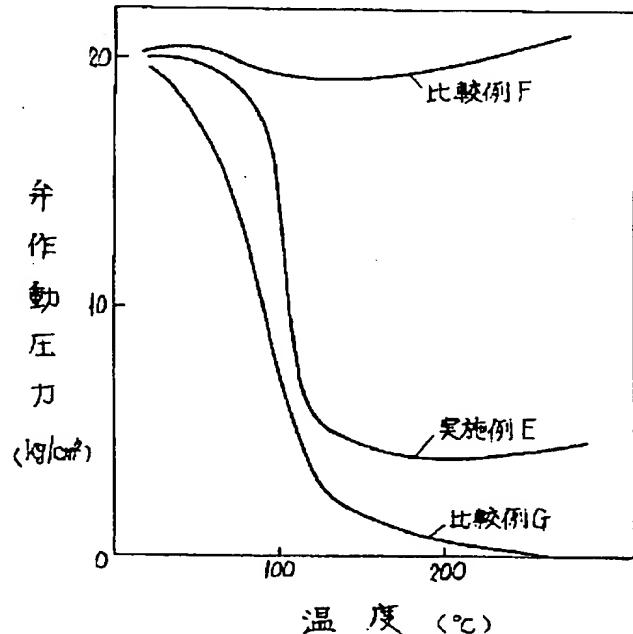
(71)出願人 000005821  
松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地  
(72)発明者 小名川 治郎  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 鈴木 憲男  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 秋元 隆二  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)  
最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 密閉型電池

## (57)【要約】

【目的】 密閉型電池において、弁作動圧力を長期にわたりて安定に維持できる信頼性を確保し、急激な温度上昇に伴う電池内圧の上昇に対応できる安全弁装置を提供することを目的としている。

【構成】 密閉型電池の安全弁装置の弾性弁体が、熱可塑性エラストマーとエチレンプロピレンゴムとを混合し、前記エチレンプロピレンゴムを架橋形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】発電要素を収納した電池容器と、この電池容器の開口部を密閉する安全弁装置とを備え、前記安全弁装置は中央部にガス通気孔を有する皿状封口板と、この封口板上に配置され前記ガス通気孔を閉塞する弹性弁体と、この弁体を弁室内に位置させたキャップ状正極端子とにより構成されており、前記弹性弁体は、熱可塑性エラストマーとエチレンプロピレンゴムとが混合され、前記エチレンプロピレンゴムが架橋形成されていることを特徴とする密閉型電池。

【請求項2】弹性弁体を構成する熱可塑性エラストマーは、硬質相と軟質相の2相から形成され、硬質相にはポリプロピレンまたはポリエチレンを、軟質相にはエチレンプロピレンゴムをそれぞれ用い、エチレンプロピレンゴムと前記熱可塑性エラストマーとの混合比率が、1:2~1:4であることを特徴とする請求項1記載の密閉型電池。

【請求項3】発電要素を収納した電池容器と、この電池容器の開口部を密閉する安全弁装置とを備え、安全弁装置は中央部にガス通気孔を有する皿状封口板と、この封口板上に配置され前記ガス通気孔を閉塞する弹性弁体と、この弁体を弁室内に位置させたキャップ状正極端子により構成されており、前記安全弁装置の作動圧力を100~120°Cにおいて4~8kg/cm<sup>2</sup>とし、250°Cまでこの作動圧力を保持することを特徴とする密閉型電池。

【請求項4】弹性弁体が、熱可塑性エラストマーとエチレンプロピレンゴムとを混合し、前記エチレンプロピレンゴムが架橋形成されていることを特徴とする請求項3記載の密閉型電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電池の安全性を高めるための安全弁装置を有する密閉型電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、各種携帯機器の普及に伴い電池、特に再充電が可能な二次電池が広い分野で利用されている。これら機器に使用される電池として、従来より鉛蓄電池、ニッケル・カドミウム蓄電池が用いられてきたが、新たにニッケル・水素蓄電池やリチウムイオン二次電池などが加わってきた。

【0003】これらの再充電可能な電池の中で、鉛蓄電池、ニッケル・カドミウム蓄電池、ニッケル・水素蓄電池等の水溶液を電解液としている電池では、所謂、ノイマン方式により電池内部で発生するガスを消費することにより密閉化を可能にしている。

【0004】一方、リチウムイオン二次電池など非水電解液を用いた電池では、過充電や過放電を避けることで密閉化を図ってきた。

【0005】しかし、充電器の故障や、電池の誤使用、外部短絡などに起因した異常事態に陥った時、電池の内圧が上昇し、破裂に至ることがある。この電池の破裂を防止するために、二次電池は、内圧が予め設定された値を越えた場合に、電池内部に発生したガスが外部に放出されるように安全弁装置を備えている。

【0006】以下、安全弁装置を有する密閉型電池について説明する。図3は密閉型電池の上部縦断面図である。この図3において、電池容器である金属製ケース1は、ケース1の上部に絶縁性と気密性の保持の役割を果たすガスケット3を介して、中央部にガス通気孔2aを形成した金属製の封口板2を、カシメ加工により装着固定している。上記ケース1の内部には、詳細な図示は行っていないが、セパレータを介して正極板と負極板とを重ね合わせ、渦巻状に捲回した極板群とアルカリ電解液からなる発電要素4が収納されている。さらに、封口板2には、安全弁装置を構成するためにも用いられるキャップ状の正極端子5が設けられている。この正極端子5は、キャップ状をなしており、その一部にガス排気口5aや孔が形成されている。正極端子5と封口板2とに囲まれた空間には、弁室6が形成されており、この弁室6内に弹性弁体7を圧縮した状態で内蔵している。この弹性弁体7の機構としては、金属バネやゴムの弾性を利用したもののが一般的である。

【0007】以上のような構成を有する密閉型電池において、充電器の故障による過大な充電電流の流入や、転極を伴うような過放電などに起因する電池の内圧上昇が生じた場合、高圧状態となったガスは、弹性弁体を押し上げ、正極端子5のガス排気口5aから排出される。

【0008】通常用いられている上記安全弁装置は、電池の内圧が10kg/cm<sup>2</sup>以上に達したときに、ガスが外部に放出されるように設定されている。従って、急激なガス発生を伴わない程度の過充電が行われた場合、負極のガス吸収能力が低下するにつれ、内圧は上昇する。この時、電池内部のガスが外部に放出されても問題なく、充電が停止され、電池の内圧が下がれば、安全弁装置は元の形に戻り、再び使用可能になるようにしている。また、急速充電を可能にするためには安全弁の定格許容圧力を20kg/cm<sup>2</sup>程度まで高めることもある。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】弹性体の硬度を高めたり、あるいは圧縮率を大きくすることによって、弹性体の変形率を小さくし、内圧の許容値を高めているが、設定値以上の電流が電池に流れ込み、ガスの異常発生が生じたときには、このような弹性体を用いた安全弁装置では、ガス排気口からの排出速度が電池内部でのガスの発生速度に追いつかない。そのため、電池内圧が急激に上昇し、破裂に至る可能性を有している。また、電池内部の温度上昇により、弹性ゴム弁体が弁室一杯に熱膨脹

し、本来の弁体動作機能が維持できなくなり、上記同様に電池内圧が上昇し、破裂に至ることも考えられる。

【0010】特開平5-41204号公報では、火中に電池を投じた際の安全性を確保するために、パッキング材もしくは安全弁体のうちの少なくとも一方の融点を270°C以下にすることが記載されている。しかし、過大な電流が電池に印加され、電池温度が100°C程度に達すると負極に吸収されている水素が放出され始め、電池の内圧は急激に上昇し、破裂に到る。上記公報に記載された構成では、このような過大な電流の流れ込みに起因した破裂には、対応できない可能性がある。

【0011】さらに同公報には、弹性弁体にオレフィン系熱可塑性エラストマーを用いる点についての開示もなされている。電池温度が上昇した場合に、熱可塑性エラストマーの軟化や溶解により弁作動圧力が低下し過ぎ、実質的にガス通気孔が開放状態となる。その結果、外気が電池内に流入し、負極の水素吸収合金との酸化反応を促進し、電池が着火する可能性がある。

【0012】また、エチレンプロピレンゴムを主成分とする弹性ゴム弁体は、主に酸化によって次第にゴム弹性を失っていく。このゴム弹性の経時変化により、安全弁装置の弁作動圧力は低下するため、電解液の漏出抑止など長期信頼性を確保するための弁作動圧力の設定が困難であった。

【0013】本発明は、弁作動圧力を長期間に渡って安定維持できる信頼性を確保し、また電池の急激な温度上昇に伴う内圧の変化により生じる安全性の問題を解消できる安全弁装置を有する密閉型電池を提供することを目的としている。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するためには本発明の密閉型電池は、安全弁装置に内蔵される弹性弁体に、熱可塑性エラストマー（以下、TPEとする）とエチレンプロピレンゴム（以下、EPDMとする）とを混合し、前記EPDMを架橋形成したものを用い、100～120°Cにおける安全弁装置の弁作動圧力を4～8kg/cm<sup>2</sup>に設定し、この弁作動圧力を250°Cまで保持させたものである。

#### 【0015】

【作用】TPEは熱可塑性を付与する硬質相と、弹性を付与する軟質相との2相から構成されている。設定値以上の大電流が流れ、これにより電池温度が上昇し、ガスの異常発生が生じた場合に、このTPEを形成している硬質相が溶けることにより、弹性弁体としての作動圧力が低下し、実質的にガス排気口からの排出速度が大きくなる。排出速度が内部ガス発生速度に追従することで電池内圧の上昇を抑え、電池の破裂を防止できる。

【0016】また、EPDMはTPEと混合後、それ自身を架橋しているので高温時にTPEが軟化してもEPDMの架橋構造は維持されるため、弁作動圧力の過度の

低下が防止され、外気が電池内に流入することはない。これにより、特にニッケル・水素蓄電池やリチウム電池など、外部からの空気や酸素の流入に起因する発火を防止できる。

【0017】さらに、弹性弁体がTPEとEPDMの混合物であるため、酸素分子が弹性弁体の表面から内部に浸透しにくく、酸化による劣化に伴うEPDMの架橋構造の破壊が抑制され、弁作動圧力の長期にわたる安定化、すなわち信頼性の確保が可能となる。

【0018】なお、EPDMとTPEとの混合比率については、1:2以上であれば、TPEによるEPDMの酸化抑制効果により、通常使用温度範囲における弁作動圧力の低下を防止できる。一方、1:4以下であれば、硬質相の増加により、弹性弁体の硬度が過度に大きくなることもなく、弁作動圧力の設定も容易である。

【0019】したがって、EPDMとTPEの混合比率は、1:2～1:4が望ましい。

#### 【0020】

【実施例】以下、本発明の一実施例について、図面を参照しながら説明する。

【0021】（実施例1）図3に示す安全弁装置を構成し、EPDMとTPEとの混合比率についての検討を行った。

【0022】EPDMとTPEを重量比率1:2、1:3および1:4の割合で混合し、EPDM部分を架橋処理した弹性弁体をそれぞれ作成し、これらの弁体を用いた本発明品の安全弁装置A、BおよびCを構成した。

【0023】また、比較例として、上記弹性弁体のEPDMとTPEとの比率を1:1とした安全部弁装置Dを、従来例として、EPDMのみから作成した弹性弁体を用いた安全弁装置Eを構成した。

【0024】上記A～Eの5種類の安全弁装置を用いて弹性弁体の耐熱劣化特性についての検討を行った。雰囲気温度65°Cの環境下において一定期間保存した後、弁作動圧力を測定した。保存期間と弁作動圧維持率との関係を図1に示す。この図1から明らかのように、従来のEPDMのみを用いた安全弁装置Eに比べ、EPDMとTPEを混合した安全弁装置A、B、CおよびDの熱による劣化度合は小さくなっている。また同時に、EPDMに対するTPEの重量比率を大きくすることで、耐熱性が向上することもわかる。EPDMとTPEとの混合比率について、本発明の1:2以上であれば、TPEによるEPDMの酸化抑制効果により、弁作動圧の低下を防止できることは明らかである。

【0025】このことから本発明の密閉型電池の安全弁装置は、弹性弁体をEPDMとTPEを1:2～1:4の重量比率で混合した後、EPDMを架橋処理しているため、EPDMの劣化による弁作動圧の低下を防止でき、長期信頼性の高い安全弁装置を提供できる。

【0026】（実施例2）本発明のEPDMとTPEと

を1:3の重量比率で混合し、EPDM部分を架橋処理した弾性弁体により構成された安全弁装置を用いて、公称容量1600mA hのAサイズの密閉型ニッケル・水素蓄電池を作製し、この電池を電池Fとした。

【0027】一方、比較例として、従来の弾性弁体にEPDMのみを用いた安全部弁装置を使用し、上記同様に作製したニッケル・水素蓄電池を電池Gとした。また、TPEのみからなる弾性弁体を有する安全弁装置を用いた電池Hを構成した。

【0028】上記F～Hの3種類の電池を各々20セルづつについて、充電器の制御不良を想定した8A(5C)の電流で充電を行い、電池温度の測定すると同時に、破裂および発火に至った電池を計数した。その結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

	電池破裂数	電池発火数
電池F	0個	0個
電池G	8個	0個
電池H	0個	3個

【0030】本発明による電池Fでは、充電時に過大な電流が電池に流れ込み、電池温度が上昇し、電池内部よりガス漏れが発生したが、破裂および発火に至った電池は認められなかった。

【0031】これに対して電池Gでは、電池温度が150°C付近に達した時に1セル、170°C付近で1セル、180°C付近で2セル、200°C付近で4セルが、破裂した。これらはいずれも金属ケースの封口部から封口板が外れた状態となった。

【0032】一方電池Hでは、破裂に至った電池は確認できなかったが、電池温度が230°C付近まで上昇した時、3セルより発火が認められた。なお、電池F、Gの各電池は、過大電流での充電を施しても、発火しなかった。

【0033】上記F～Hまでの3種類の電池について、電池の温度上昇による安全装置の弁作動圧力値の変動を測定した結果を図2に示す。

【0034】電池Fの弁作動圧力は、電池温度の上昇に従ってTPEが軟化あるいは溶出することにより、100°C付近から大幅に低下している。これに伴いガス排気口からのガス排出速度は増大する。しかし、TPEの溶

出が沈静化した120°Cから250°Cまでは、架橋形成されたEPDMにより弾性弁体の閉塞機能が維持され、ほぼ一定の弁作動圧力を保持している。

【0035】これに対して電池Gの安全弁装置の弁作動圧力は、EPDMの熱膨脹によって、100°C付近から緩やかに上昇している。このことから、ガス排気口からのガス排出速度が低下していることがわかる。一方、電池Hの安全弁装置の弁作動圧力は、温度上昇によってTPEの軟化あるいは溶出が進行し、ガス排出速度は上昇していくが、250°C付近で弾性弁体の閉塞機能を示さなくなっていることは明白である。

【0036】このような高温における電池内部で発生したガスの安全な排出速度を維持し、且つ電池内への大気の流入を防ぐ効果は、上記した種々の検討を行った結果、4～8kg/cm<sup>2</sup>の作動圧を保持することにより得られる。

【0037】本発明の密閉型電池の安全弁装置は、弾性弁体をTPEが混合されたEPDMの架橋形成された構成とすることにより、電池内部にガスの異常発生が生じた場合に、TPEを形成している樹脂成分が、軟化あるいは溶け出すことにより弾性弁体としての作動圧力が低下し、電池内圧の上昇を押さえ、電池の破裂を防止できる。さらに、架橋されたEPDMがTPEを取り囲んで覆っているため、弾性弁体の閉塞機能は維持できるため、過度の弁作動圧力の低下が抑制される。これにより、特にニッケル・水素蓄電池の発火を防止できる。

【0038】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、弁作動圧力を長期にわたって安定に維持することで、信頼性を確保するだけでなく、急激な温度上昇に伴う電池内圧の急上昇に対応し、さらに電池の発火を防止する安全性の高い安全弁装置を有した密閉型電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】保存時間と弁作動圧維持率との関係を示す図

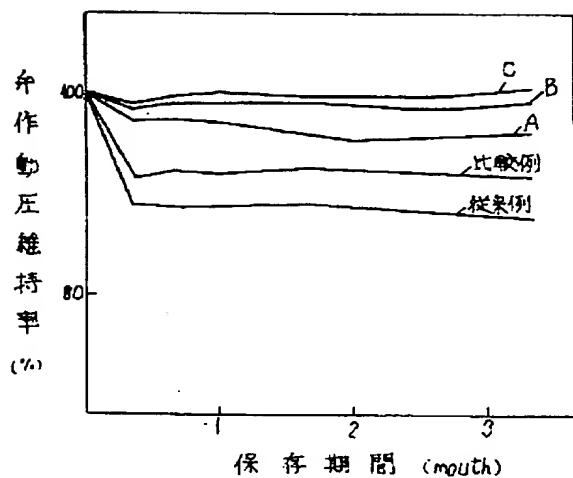
【図2】電池温度と安全装置の弁作動圧力との関係を示す図

【図3】密閉型電池の上部縦断面図

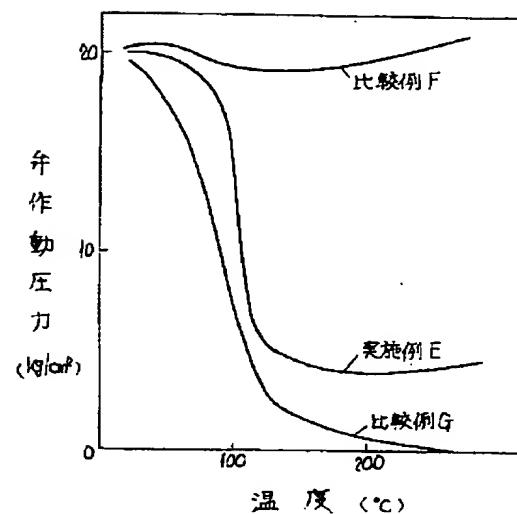
【符号の説明】

1	ケース
2	封口板
2a	ガス通気孔
3	ガスケット
5	正極端子
5a	ガス排気口
6	弁室
7	弾性弁体

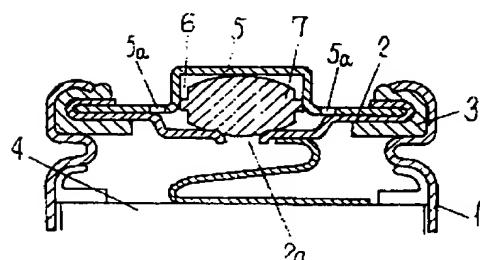
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(12) 発明者 浪花 満  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(12) 発明者 広島 敏久  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(12) 発明者 竹内 康弘  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内